

REC'D 25 NOV 2003
WIPO PCT

PCT/ER 03/02363
RO/KR 06.11.2003



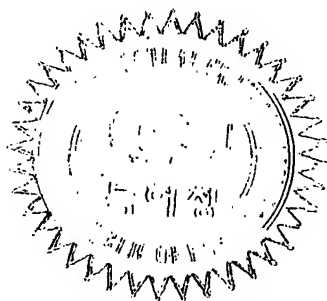
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0036846
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 06월 09일
Date of Application JUN 09, 2003

출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

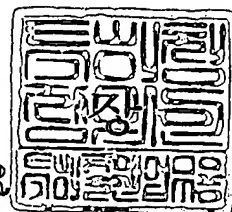
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 11 월 06 일

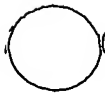
특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.06.09
【발명의 명칭】	내후성 및 외관특성이 우수한 열가소성 수지 조성물
【발명의 영문명칭】	Thermoplastic Resin Composition Having Excellent Weatherability and Improved External Appearance
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김동성
【성명의 영문표기】	KIM,Dong Sung
【주민등록번호】	670628-1406416
【우편번호】	302-120
【주소】	대전광역시 서구 둔산동 샘머리아파트 202동 906호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이찬홍
【성명의 영문표기】	LEE,Chan Hong
【주민등록번호】	531108-1093712
【우편번호】	305-721
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 102동 901호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김성룡
【성명의 영문표기】	KIM,Seong Lyong
【주민등록번호】	640830-1566315



0036846

출력 일자: 2003/11/13

【우편번호】	305-762
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 405동 402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유한중
【성명의 영문표기】	YOU, Han Jong
【주민등록번호】	731101-1183012
【우편번호】	480-020
【주소】	경기도 의정부시 호원동 두산아파트 102동 905호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 조인제 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	11 면 11,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	12 항 493,000 원
【합계】	533,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 내후성 및 외관특성이 우수한 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 (ASA, acrylate-styrene-acrylonitrile)계 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로, 특히 a) 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 그라프트 공중합체; 및 b) 부타디엔-아크릴로니트릴-메틸메타아크릴레이트 그라프트 공중합체, c) 방향족 비닐 화합물과 비닐 시안 화합물의 공중합체; 그리고 d) 알킬 아크릴레이트 공중합체로 구성되며, 기본 물성, 및 내후성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 내스크레치성, 색상(착색성), 광택등의 외관특성이 현저하게 향상된 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴계 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.

【색인어】

아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴계 열가소성수지, 알킬 아크릴레이트 공중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴-메틸메타아크릴레이트 공중합체, 내스크레치성, 착색성, 광택

【명세서】

【발명의 명칭】

내후성 및 외관특성이 우수한 열가소성 수지 조성물{Thermoplastic Resin Composition Having Excellent Weatherability and Improved External Appearance}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴계 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지와 상용성이 양호한 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체와 알킬 아크릴레이트 공중합체를 첨가하여 내스크레치성, 색상, 및 광택등의 외관특성과 색상을 더욱 향상시킨 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴계 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

<2> 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(ASA, acrylate-styrene-acrylonitrile로 이루어진 3원 공중합체) 수지는 부타디엔-스티렌-아크릴로니트릴 (ABS) 수지의 내후성을 보완 우수한 가공성과 내충격성, 그리고 뛰어난 내후성을 장점으로 하여 기존 옥외에 사용되는 페인트로 코팅된 제품을 급속히 대체하여 자동차 부품, 건축용 자재, 및 스포츠 용품 등에 널리 사용되고 있다. 그러나 기존 페인트로 코팅된 도장제품과 외관특성 비교시 상기 언급한 내스크레치성, 색상, 광택등이 저하되어 제품가치가 떨어지는 문제점이 있다.

<3> 이러한 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(ASA) 수지의 외관특성을 개선하기 위하여 가장 널리 보편화된 방법은 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴수지와 상기 특성을 보완할수

있는 제 2의 수지를 블렌드하는 방법이 제안되어 왔으며, 그 대표적인 예가 메틸메타아크릴레이트(PMMA, Poly methyl methacrylate) 수지와 블렌드이다. 메틸메타아크릴레이트 수지는 우수한 내후성과 양호한 기계적물성, 그리고 뛰어난 표면 내스크래치성으로 옥외용 제품으로 널리 사용되고 있다. ASA (SAN) 수지와 메틸메타아크릴레이트 수지와 블렌드에 대한 상용성은 Fower등이 폴리머(Polymer, 1987, vol 28, 1177 ~ 1184) 지에 발표한 문헌 및 Schafer등이 폴리머(Polymer, 1997, vol 38, 3745 ~ 3752) 지에서 발표한 문헌에서 이미 산업적 관점에서의 상용성이 있음이 여러 문헌에 보고되어 있으며, 이러한 방법으로 제조된 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 / 메틸메타아크릴레이트 블렌드 (ASA / PMMA) 수지가 이미 상업화 되어 있다. 그러나 이 방법은 메틸메타아크릴레이트의 분자량 선택이 적절하지 못할 경우 오히려 최종 블렌드 제품의 광택이 저하되어 제품의 외관특성에 나쁜 영향을 미치며 아울러 저온 충격이 낮은 문제점이 있다.

<4> 그밖에 미국 특허 제 6,476,126호와 미국 특허 제 4,579,909호는 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 / 메틸메타아크릴레이트 / 폴리 카보네이트 (ASA / PMMA / PC) 3원 블렌드를 통하여 우수한 물성과 내후성 및 우수한 외관특성을 갖는 열가소성 수지 제조방법을 제안하였다. 상기 제조방법은 위에서 언급한 외관특성을 모두 만족하나 기본적으로 유동특성 저하로 성형가공성이 떨어지며 아울러 경제성이 좋지 못한 문제점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<5> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여,

<6> 본 발명은 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지에 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 3원 공중합체 및 알킬 아크릴레이트 공중합체를 블렌드하여 제조하는 방법을 고안하여

기본 물성 및 내후성이 우수하고 내스크레치성, 색상, 광택 등의 외관특성이 우수한 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴계 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<7> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<8> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은

<9> (1) 소구경 그라프트 알킬 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 5 내지 30중량부, (2) 대구경 그라프트 알킬 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 10 내지 40중량부, (3) 방향족 비닐 화합물-비닐 시안 화합물 공중합체 10 내지 70중량부, (4) 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 수지 10 내지 30중량부, 및 (5) 상기 (1), (2), (3) 및 (4)를 합한 100중량부에 대하여 알킬 아크릴레이트 공중합체 1 내지 10중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

<10> 상기 소구경 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 소구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체 5 내지 50중량부, 방향족 비닐 화합물 10 내지 50중량부, 및 비닐 시안 화합물 1 내지 20중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.

<11> 상기 대구경 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 대구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체 10 내지 60중량부, 방향족 비닐 화합물 10 내지 40중량부, 및 비닐 시안 화합물 1 내지 20중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.

<12> 상기 알킬 아크릴레이트 고무중합체는 알킬 아크릴레이트 단량체에 첨가제로서 유화제, 개시제, 그라프팅제, 가교제, 및 전해질을 사용하여 유화중합하여 제조될 수 있다.

- <13> 상기 알킬 아크릴레이트 단량체는 부틸 아크릴레이트 또는 에틸 헥실아크릴레이트일 수 있다.
- <14> 상기 소구경 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 입자 크기는 500 내지 2000Å 이며, 상기 대구경 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 입자크기는 2500 내지 5000Å 일 수 있다.
- <15> 상기 방향족 비닐 화합물-비닐 시안 화합물 공중합체는 방향족 비닐 화합물 60 내지 75 중량부, 및 비닐 시안 화합물 25 내지 40중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.
- <16> 상기 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체는 폴리부타디엔 고무라텍스 8 내지 20중량부, 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 40 내지 70 중량부, 방향족 비닐 화합물 15 내지 30중량부, 및 비닐 시안 화합물 1 내지 10중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.
- <17> 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, 알파 메틸스티렌 및 파라 메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택될 수 있다.
- <18> 상기 비닐 시안 화합물은 아크릴로니트릴일 수 있다.
- <19> 상기 알킬 아크릴레이트 공중합체는 코어-셀 구조로 이루어져 있으며, 상기 코어의 아크릴레이트 고무입자는 사이드가 탄소수 2 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 4.9 내지 14.9중량부와 가교제 0.1 내지 5.0중량부, 첫번째 코어층이 탄소수 2 내지 8인 알킬 아크릴레이트 50 내지 90중량부와 가교제 0.1 내지 5.0중량부를 포함하여 이루어지며, 상기 셀은 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트 5 내지 30중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.

- <20> 상기 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택될 수 있다.
- <21> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <22> (1) 소구경 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 중합체의 제조 (ASA-1)
- <23> ㄱ) 소구경 알킬 아크릴레이트 고무 중합체 제조
- <24> 상기 소구경 알킬 아크릴레이트 고무 중합체는 알킬 아크릴레이트 단량체를 유화중합하여 제조한다. 상기 고무중합체에 사용되는 알킬 아크릴레이트 단량체로는 부틸 아크릴레이트, 에틸 헥실아크릴레이트를 사용할 수 있으나 부틸 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하며 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 5 내지 50중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- <25> 상기 소구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체의 제조시 첨가제로 유화제, 개시제, 그라프팅제, 가교제, 전해질 물질 등이 사용될 수 있다.
- <26> 상기 유화제는 pH 3 내지 9인 탄소수 12~18인 알킬 설포 석시네이트 금속염의 유도체, 또는 탄소수 12~20인 알킬 황산 에스테르 또는 설포산 금속염의 유도체 등을 사용할 수 있다. 상기 탄소수 12~18인 알킬 설포 석시네이트 금속염 유도체로는 디사이크로헥실 설포 석시네이트, 디 2-에틸 헥실 설포 석시네이트의 나트륨 또는 칼륨염 등을 사용할 수 있으며, 탄소수 12~20인 황산 에스테르 또는 설포산 금속염으로는 나트륨 라우릭 설페이트, 나트륨 도데실 설페이트 등의 알킬 설페이트 금속염을 사용할 수 있다. 바람직하게는 디 2-에틸헥실 설페 석시네이트의 나트륨염을 사용하는 것이 좋다. 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 1 내지 3중

량부이다. 상기 개시제는 무기 또는 유기과산화 화합물이 사용되며, 그 예로는 칼륨 퍼설페이트, 나트륨 퍼설페이트, 또는 암모늄 퍼설페이트 등의 수용성 개시제, 또는 큐멘 하이드로 퍼옥사이드, 또는 벤조일 퍼옥사이드의 유용성 개시제를 사용할 수 있다. 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 0.05 내지 0.2중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

<27> 상기 가교제는 에틸렌 그리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 그리콜 디메타크릴레이트, 1,6헥산디올 디메타크릴레이트 등을 사용할 수 있으며, 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 0.05 내지 0.3중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

<28> 또한 상기 전해질 물질로서는 NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, 또는 K_2CO_3 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 NaHCO_3 을 사용하는 것이다. 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 0.05 내지 0.4중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

<29> 상기 알킬 아크릴레이트 고무중합체를 중합시 단량체의 첨가는 연속첨가방법을 단독, 또는 연속첨가방법과 일괄첨가방법을 혼합하는 방법을 사용할 수 있다.

<30> 상기 알킬 아크릴레이트 고무중합체의 pH는 5 내지 9의 범위인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 6 내지 8의 범위인 것이다.

<31> 상기 중합된 소구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체의 입경은 500 내지 2000Å인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 700 내지 1500Å인 것이다.

<32> ㄴ) 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지 제조

<33> 그라프트 반응시 방향족 비닐 화합물은 스티렌 단량체 유도체로서 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 파라 메틸스티렌 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 스티렌을 사용하는 것이다. 그 함량은 총 수지 조성물에 대하여 10 내지 50중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

- <34> 비닐 시안 화합물은 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 바람직하며, 그 함량은 총 수지 조성물에 대하여 1 내지 20중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- <35> 상기 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지의 제조에 사용되는 유화제는 수용액의 pH가 9 내지 13의 범위이고, 탄소수 12~20인 지방산 금속염, 로진산 금속염 등의 카르복실산 금속염의 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 지방산 금속염의 예로서는 페티산, 라우릴산, 및 올레익산의 나트륨 또는 칼륨을 사용할 수 있으며, 로진산 금속염으로는 로진산 나트륨 또는 칼륨을 사용할 수 있다.
- <36> 상기 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지의 제조에 사용되는 중합개시제는 칼륨 퍼설페이트, 나트륨 퍼설페이트, 또는 암모늄 퍼설페이트 등의 수용성 개시제, 또는 큐멘 하이드로 퍼옥사이드, 또는 벤조일 퍼옥사이드 등의 유용성 개시제를 사용할 수 있다. 그 함량은 총 수지 조성물에 대하여 0.05 내지 0.3중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- <37> 일괄첨가방법은 중합시스템의 pH를 일시에 상승시켜 그라프팅이 어려우며, 입자의 안정성이 떨어져 입자의 내부 구조가 균일하지 못하기 때문에 그라프트 반응시 유화제를 포함한 혼합 단량체의 첨가는 연속첨가방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- <38> 그라프트 중합체의 분자량을 조절하기 위해서 첨가되는 분자량 조절제는 3급 도데실 머캡탄을 사용하는 것이 바람직하며, 그 함량은 0.2중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.2중량부를 초과할 경우에는 충격강도의 저하율이 커진다는 문제점이 있다.
- <39> 상기와 같은 소구경 알킬 아크릴레이트 고무를 갖는 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 pH는 8 내지 11의 범위인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 9 내지 10.5의 범위인 것이다.

- <40> (2) 대구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 중합체의 제조 (ASA-2)
- <41> 1) 대구경 알킬 아크릴레이트 고무 중합체 제조
- <42> 대구경 알킬 아크릴레이트 고무 중합체는 알킬 아크릴레이트 단량체를 유화중합하여 제조한다. 상기 고무중합체에 사용되는 알킬 아크릴레이트 단량체로는 부틸 아크릴레이트, 에틸 헥실아크릴레이트를 사용할 수 있으나 부틸 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하며 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 10 내지 60중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- <43> 상기 대구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체의 제조시 첨가제로 유화제, 개시제, 그래프팅제, 가교제, 전해질 물질 등이 사용될 수 있다.
- <44> 상기 유화제는 pH 3 내지 9인 탄소수 12~18인 알킬 설포 석시네이트 금속염의 유도체, 또는 탄소수 12~20인 알킬 황산 에스테르 또는 설포산 금속염의 유도체 등을 사용할 수 있다. 상기 탄소수 12~18인 알킬 설포 석시네이트 금속염 유도체로는 디사이크로헥실 설포 석시네이트, 디 2-에틸 헥실 설포 석시네이트의 나트륨 또는 칼륨염 등을 사용할 수 있다. 가장 바람직하게는 디 2-에틸헥실 설포 석시네이트의 나트륨염을 사용하는 것이 가장 좋으며 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 0.1 내지 1.0중량부이다.
- <45> 상기 개시제는 무기 또는 유기과산화 화합물이 사용되며, 그 예로는 칼륨 퍼설페이트, 나트륨 퍼설페이트, 또는 암모늄 퍼설페이트 등의 수용성 개시제, 또는 큐멘 하이드로 퍼옥사이드, 또는 벤조일 퍼옥사이드의 수용성 개시제를 사용할 수 있다. 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 0.05 내지 0.2중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- <46> 상기 가교제는 에틸렌 그리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 그리콜 디메타크릴레이트, 1,3부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6헥산디올 디메타크릴레이트, 트리 메틸롤 프로판 트리메타

크릴레이트, 또는 트리 메틸롤 메탄 트리아크릴레이트 등을 사용할 수 있으며, 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 0.05 내지 0.3중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

<47> 또한 상기 전해질 물질로서는 NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, 또는 K_2CO_3 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 NaHCO_3 을 사용하는 것이다. 그 함량은 총 단량체 100중량부에 대하여 0.05 내지 0.4 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

<48> 상기 대구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체의 pH는 5 내지 9의 범위인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 6 내지 8의 범위인 것이다.

<49> 상기 중합된 대구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체의 입경은 2500 내지 5000Å인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3000 내지 4500Å인 것이다.

<50> L) 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지 제조

<51> 그라프팅 반응시 방향족 비닐 화합물은 스티렌 단량체 유도체로서 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 파라 메틸스티렌 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 스티렌을 사용하는 것이다. 그 함량은 총 수지 조성물에 대하여 10 내지 40중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

<52> 비닐 시안 화합물은 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 바람직하며, 그 함량은 총 수지 조성물에 대하여 1 내지 20중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

<53> 상기 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지의 제조에 사용되는 유화제는 수용액의 pH가 9 내지 13의 범위이고, 탄소수 12~20인 지방산 금속염, 로진산 금속염 등의 카르복실산 금속염의 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 지방산 금속염의 예로서는 페티산, 라우릴산, 및 올레익산의 나트륨 또는 칼륨을 사용할 수 있으며, 로진산 금속염으로는 로진산 나트륨 또는 칼륨을 사용할 수 있으며 그 함량은 1 내지 2중량부가 바람직하다.

<54> 상기 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지의 제조에 사용되는 중합개시제는 칼륨 퍼설페이트, 나트륨 퍼설페이트, 또는 암모늄 퍼설페이트 등의 수용성 개시제, 또는 큐멘 하이드로 퍼옥사이드, 또는 벤조일 퍼옥사이드 등의 유용성 개시제를 사용할 수 있다. 그 함량은 총 수지 조성물에 대하여 0.05 내지 0.3중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

<55> (3) 방향족 비닐 화합물-비닐 시안 화합물 공중합체 제조

<56> 상기 방향족 비닐 화합물-비닐 시안 화합물 공중합체는 연속괴상중합법으로 제조한다. 방향족 비닐 화합물은 스티렌 단량체로 스티렌, 알파 메틸스티렌, 파라 메틸스티렌을 사용할 수 있고 본 발명에서는 내열도를 고려하여 알파 메틸스티렌이 바람직하다. 비닐 시안 화합물은 아크릴로니트릴이 바람직하다. 알파 메틸 스티렌 60 내지 75중량부와 아크릴로니트릴 25 내지 40중량부, 용매 0 내지 15중량부 그리고 개시제로 유기 과산화물 0.05 내지 0.3중량부를 균일하게 혼합하여 반응기에 연속적으로 투입하여 제조한다.

<57> 상기 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴(AMS-SAN) 공중합체 제조에 사용되는 용매는 에틸벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸 케톤등을 사용할 수 있으나, 알파메틸스티렌의 끓는점이 높기 때문에 끓는점이 낮은 용매인 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.

<58> 상기 유기 과산화물 개시제로는 1,1 비스 터셔리부틸퍼옥시 사이크로헥산, 2,2 비스 터셔리부틸퍼옥시 부탄 등이 사용되며 바람직하게는 디터셔리부틸퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, 터셔리부틸큐밀퍼옥사이드가 바람직하다.

<59> 상기와 같이 제조된 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 알파메틸스티렌 함량이 68 내지 73중량부, 아크릴로니트릴 함량이 27 내지 32중량부를 함유한다.

<60> (4) 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체 제조

<61> ㄱ) 폴리부타디엔 고무라텍스 제조

<62> 상기 폴리부타디엔 고무 라텍스는 1,3-부타디엔 100중량부에 유화제 1 내지 4중량부, 중합개시제 0.2 내지 1.5중량부, 전해질 0.5중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 0.5중량부, 이온교환수 75 중량부를 일괄 투입하여 65 내지 80℃에서 유화 중합하여, 평균 입자경이 2,500 내지 5,000Å 이고 겔함량이 60 내지 95% 이며 팽윤지수가 12 내지 40 정도인 폴리부타디엔 고무라텍스를 제조하였다.

<63> 상기 유화제로는 알킬 아릴 설펜네이트, 알카리메틸 알킬 설펜네이트, 설펜네이트화된 알킬 에스테르등이며 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 사용 가능하다.

<64> 중합개시제로는 수용성 퍼설펜네이트나 퍼옥시 화합물을 이용할수 있고 가장 적절한 수용성 퍼설펜네이트로는 나트륨 및 칼륨 퍼설펜네이트이고 지용성 중합개시제로는 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠하이드로퍼옥사이드, 아조비스 이소부틸니트릴 등을 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 사용 가능하다.

<65> 전해질로는 KCl , $NaCl$, $KHCO_3$, $NaHCO_3$, K_2CO_3 등을 사용하고, 분자량 조절제로는 메르캅탄류가 사용된다.

<66> ㄴ) 그라프트 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체 제조

<67> 상기 방법으로 제조된 폴리부타디엔 고무라텍스 8 내지 20중량부를 투입하고 가장 바람직하게 8 내지 15중량부가 적절하다. 고무라텍스 20중량부를 초과시는 최종 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 블렌드 수지의 내후성 저하가 나타난다. 여기에 메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 40 내지 70중량부를 투입하고 상기 알킬 에스테르 화합물이 40중량부 이하에서는 최종 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 블렌드 수지의 외관

특성의 향상을 기대할수 없다. 여기에 방향족 비닐 화합물 15 내지 30중량부, 비닐 시안 화합물 1 내지 10 중량부, 유화제 0.2 내지 0.6중량부, 중합개시제 0.05 내지 0.3중량부등을 포함하여 그라프트 공중합한다. 이때 중합온도는 65 내지 80℃ 가 적당하며 중합시간은 4 내지 7시간이 적당하다. 중합반응에 사용되는 유화제로는 알킬 아릴 설포네이트, 지방산 비누, 로진산 알카리 염등이며 이들을 단독 또는 2종 이상의 혼합물로도 사용 가능하다. 분자량 조절제로는 3급 도데실 메르캅탄이 주로 사용되며 중합개시제로는 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필 벤제하이드로 퍼옥사이드등과 같은 과산화물을 사용한다. 중합 종료후 수득된 라텍스의 중합 전환율은 98% 이상이고 이 라텍스에 산화방지제 및 안정제를 투여하여 80℃ 이상에서 염화칼슘 수용액으로 응집시킨후 탈수 및 건조과정을 거쳐 분말을 얻었다.

<68> (5) 알킬 아크릴레이트 공중합체 제조

<69> 상기 알킬 아크릴레이트 공중합체는 코어/셀 구조로 이루어져 있으며 구체적으로는, 전체 아크릴계 공중합체 중량기준으로, 코어의 아크릴레이트 고무입자는, i) 시이드가 탄소수 2 내지 8인 알킬 아크릴레이트 4.9 내지 14.9중량부, 및 가교제 0.1 내지 5.0중량부; ii) 첫번째 코어층이 탄소수 2 내지 8인 알킬 아크릴레이트 50 내지 90중량부, 및 가교제 0.1 내지 5.0중량부를 포함하여 이루어진다.

<70> 상기 i) 내지 ii)의 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 단량체, 이들 단량체의 호모 중합체 또는 공중합체가 사용될 수 있으며, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.

<71> 또한 상기 아크릴레이트 공중합체의 셀에 있어서, 단량체는 알킬기의 탄소수가 1 내지 4인 알킬 메타크릴레이트이며 메틸메타아크릴레이트가 바람직하다. 그 함량은 5 내지 30중량부이다.

<72> 상기 아크릴계 공중합체는 라텍스를 전해질 또는 유기산, 무기산으로 응집시킨 다음 여과, 건조하여 수득하는 것으로, 상기 전해질은 염화칼슘과 황산 마그네슘 등을 사용할 수 있다.

<73> 상기 (1)의 소구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, (2)항의 대구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, (3)항의 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴(AMS-SAN) 수지, 및 (4)항의 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체, 그리고 (5)항의 아크릴레이트 공중합체를 포함하고 여기에 열안정제, 활제, 광안정제를 투입한 후, 혼합하여 210 내지 230℃에서 2축 압출기를 이용하여 펠렛을 제조하고 이 펠렛을 다시 사출하여 기본물성, 내후성, 및 내스크레치성, 착색성, 광택을 측정하였다. 기본물성은 ASTM방법으로 측정하였으며 내후성은 ATLAS社 Ci35A 촉진 내후성 시험기기에서 1,000시간 시험하여 시험전 후 시편의 색차(ΔE)를 측정하였다. 외관특성으로 내스크레치성은 연필경도법으로 측정하였고 광택은 ASTM D, 45도를 기준으로 측정하였다. 착색성은 순수 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지를 표준으로 하고 본 발명 조성물인 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 블렌드 수지에 블랙 안료를 동량 투입한 후 그 색차(ΔE)를 측정하였다.

74> 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

75> [실시예 1]

- <76> (소구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지 제조)
- <77> (1) 소구경 알킬 아크릴레이트 고무 중합체 제조
- <78> 증류수 70중량부, 부틸아크릴레이트 10중량부, 디 2-에틸헥실 셀퍼 석시네이트 나트륨염 1.5중량부, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.02중량부, 탄산수소 나트륨 0.1중량부, 및 칼륨 퍼설페이트 0.04중량부를 10L의 반응기에 넣고, 70℃까지 승온한 후 1 시간 동안 반응시켜 시드를 제조하였다.
- <79> 여기에 증류수 34중량부, 디 2 에틸 헥실 셀퍼 석시네이트 0.5중량부, 부틸아크릴레이트 30중량부 및 탄산수소 나트륨 0.1중량부를 혼합한 혼합물과 촉매인 칼륨 퍼설페이트 0.06중량부를 70℃에서 3 시간 동안 연속으로 투입하면서 중합을 실시하였다. 반응 종료 후 수득한 고무중합체의 입자 크기는 800 내지 1000Å의 범위를 나타내었다.
- <80> (2) 소구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 중합체 제조
- <81> 상기 알킬 아크릴레이트 고무중합체에 증류수 63중량부, 로진산 칼륨 1.4중량부, 포타슘 하이드록사이드(KOH) 0.042중량부, 스티렌(ST) 40중량부, 아크릴로니트릴(AN) 20중량부, 및 3급 도데실 머캅탄(TDDM) 0.05중량부를 혼합한 혼합물과 촉매인 칼륨 퍼설페이트(KPS) 0.1중량부를 각각 70℃에서 5 시간 동안 연속으로 투입하면서 중합반응을 실시한 후 중합전환율을 높이기 위하여 80℃에서 1 시간 동안 더 반응시킨 후 60℃까지 냉각시켰다.
- <82> 상기와 같이 제조된 소구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지의 입경은 1200Å이었으며, 중합전환율은 98%, pH는 9.5, 그래프트율은 40%이었다.

- <83> 수득된 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지는 염화칼슘 수용액을 사용하여 85℃에서 상압응집을 한 후, 95℃에서 숙성하여 탈수, 세척을 한 후, 90℃의 열풍으로 30분 동안 건조하여 최종 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 분말 입자를 수득하였다.
- <84> (대구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지 제조)
- <85> (1) 대구경 알킬 아크릴레이트 고무 중합체 제조.
- <86> 증류수 70중량부, 부틸아크릴레이트 5중량부, 디 2-에틸헥실 셀퍼 석시네이트 나트륨염 0.015중량부, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.02중량부, 탄산수소 나트륨 0.1중량부, 및 칼륨 퍼설페이트 0.04중량부를 10L의 반응기에 넣고, 70℃까지 승온한 후 1 시간 동안 반응시켜 시드를 제조하였다.
- <87> 여기에 증류수 34중량부, 디 2-에틸헥실 셀퍼 석시네이트 나트륨염 0.285중량부, 부틸아크릴레이트 45중량부 및 탄산수소 나트륨 0.1중량부를 혼합한 혼합물과 촉매인 칼륨 퍼설페이트 0.06중량부를 70℃에서 3 시간 동안 연속으로 투입하면서 중합을 실시하였다. 반응 종료 후 수득한 고무중합체의 입자 크기는 3000 내지 4000 Å의 범위를 나타내었다.
- <88> (2) 대구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 중합체 제조
- <89> 상기 알킬 아크릴레이트 고무중합체에 증류수 63중량부, 로진산 칼륨 1.4중량부, 포타슘 하이드록사이드(KOH) 0.042중량부, 스티렌(ST) 35중량부, 아크릴로니트릴(AN) 15중량부, 및 3급 도데실 머캅탄(TDDM) 0.05중량부를 혼합한 혼합물과 촉매인 칼륨 퍼설페이트(KPS) 0.1중량부를 각각 70℃에서 5시간 동안 연속으로 투입하면서 중합반응을 실시한 후 중합전환율을 높이기 위하여 80℃에서 1시간 동안 더 반응시킨 후 60℃까지 냉각시켰다.

- <90> 상기와 같이 제조된 대구경 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지의 입경은 4500Å이었으며, 중합전환율은 99%, pH는 9.5, 그라프트율은 45%이었다.
- <91> 수득된 대구경 그라프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지는 염화칼슘 수용액을 사용하여 85℃에서 상압응집을 한 후, 95℃에서 숙성하여 탈수, 세척을 한 후, 90℃의 열풍으로 30분 동안 건조하여 대구경 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 분말 입자를 수득하였다.
- <92> (알파메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 제조)
- <93> 알파메틸스티렌 70중량부, 아크릴로니트릴 30중량부, 톨루엔 5중량부, 1,1 비스 (터셔리부틸퍼옥시)-3,3,5 트리메틸사이크로헥산 0.135중량부 및 디터셔리부틸 퍼옥사이드 0.015중량부를 균일하게 혼합후 반응기에 연속 투입하였다. 반응온도는 110℃로 유지하면서 중합시킨 후 중합체를 열교환기가 부착된 휘발조에서 250℃의 온도와 20 토르의 압력조건을 유지하면서 미반응 모노머와 용매를 제거후 중합체는 배출펌프 압출기를 통해 펠렛 형태로 가공하였다. 상기와 같이 제조된 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량 평균 분자량 9.5만, 유리전이 온도 (Tg) 는 125℃ 이었다.
- <94> (부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체 제조)
- <95> (1) 폴리부타디엔 고무라텍스 제조공정
- <96> 질소 치환된 중합반응기에 이온교환수 80중량부, 1,3-부타디엔 100중량부, 유화제로 로진산 칼륨염 1.2중량부, 올레인산 포타슘염 1.5중량부, 전해질로 탄산나트륨 0.7중량부 탄산수소칼륨 0.8중량부, 분자량조절제로 3급 도데실메르캅탄 0.3중량부를 일괄 투여하여 하고 반응온도를 65℃로 올린 다음 개시제로 과황산칼륨 0.3중량부를 일괄 투여하여 35시간동안 85℃로

연속적으로 반응온도를 올린후 반응을 종료하였다. 상기와 같이 제조된 고무라텍스의 평균 입자경은 약 3,500Å, 겔함량은 약 75% 수준이었다.

<97> (2) 그래프트 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 제조

<98> 질소 치환된 중합반응기에 상기 방법으로 제조된 폴리부타디엔 고무라텍스 10 중량부에 이온교환수 90중량부, 유화제로 올레인산 나트륨 0.2중량부, 메틸메타아크릴레이트 14.38중량부, 스티렌 5.62중량부, 아크릴로니트릴 2.5중량부, 피로인산 나트륨 0.048중량부, 황화제1철 0.001중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.04중량부, 분자량조절제로 3급 도데실메르캡탄 0.2중량부를 반응온도 50℃에서 일괄 투입하고 반응온도를 73℃까지 2시간에 걸쳐 상승시키면서 반응을 진행하였다. 그리고 여기에 이온교환수 70중량부, 올레인산나트륨 0.4중량부, 메틸메타아크릴레이트 43.12중량부, 스티렌 16.88중량부, 아크릴로니트릴 7.5중량부, 피로인산 나트륨 0.048중량부, 황화제1철 0.001중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.01중량부, 분자량조절제로 3급 도데실메르캡탄 0.25중량부의 혼합용액을 4시간 동안 연속 투입한후 다시 76℃로 승온한후 1시간동안 숙성후 반응을 종료하였다. 이때 중합전환율은 99.5%이고 고휘응고분은 0.1%였다.

<99> (아크릴레이트 공중합체 제조)

<100> (1) 1 단계 반응(시이드 중합 단계)

<101> 이온교환수 339.8g을 반응기 내부에 투입하고 온도를 70℃까지 상승시킨다. 이온교환수의 온도가 70℃에 도달하면 부틸 아크릴레이트 49.85g, 알릴 메타크릴레이트 0.05g, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 0.10g, 스테아린산 칼륨염 16.59g(8 중량% 용액)을 각각 일시에 투입하였다. 반응기내 온도를 70℃로 유지하면서 포타슘퍼설페이트 26.77g(1 중량 %)을 투입함으로써

시이드를 중합하였다. 중합된 라텍스의 입자크기는 레이저 광산란(Laser light scattering) 장치인 NICOMP을 사용하여 측정하였고, 입자 크기는 85nm이었다.

102> (2) 2 단계 반응(제 1 코어층의 중합단계)

103> 첫 번째 코어층을 중합하는 단계이다. 이온교환수 104.2g, 부틸 아크릴레이트 224.48g, 알릴 메타크릴레이트 0.175g, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 0.35g, 스테아린산 칼륨염 37.34g(8 중량% 용액)을 혼합하여 프리에멀전을 만들었다. 안정화된 프리에멀전이 만들어진 후 1 단계 반응에서 만들어진 시이드 라텍스에 일정 유속으로 1 시간 30분 동안 연속 투입하였다. 동시에 포타슘퍼설페이트 74.67g(1 중량 %)도 1 시간 30분 동안 연속 투입하여 중합을 진행시켰다.

104> (3) 3 단계 반응(제 2 코어층의 중합단계)

105> 두 번째 코어층을 중합하는 단계로, 상기 2단계 반응과 유사하게, 이온교환수 104.2g, 부틸 아크릴레이트 224.18g, 얻어진 라텍스에 일정 유속으로 1 시간 30 분 동안 연속 투입하였다. 동시에 포타슘퍼설페이트 74.67g(1 중량 %)도 1시간 30분 동안 연속 투입하여 중합을 진행시켰다. 그리고 반응 온도인 70oC에서 1 시간 동안 숙성(aging)시켜 코어 부분을 완성하였다.

106> (4) 4 단계 반응(셀의 중합단계)

107> 3 단계까지 만들어진 코어 부분에 셀 부분을 중합하는 단계로 우선 이온교환수 197.5g, 메틸 메타크릴레이트 117.75g, 에틸 아크릴레이트 9.25g, 스테아린산 칼륨염 13.8g(8 중량 % 용액)의 프리에멀전을 만들었다. 상기 3 단계까지의 라텍스에 프리에멀전과 포타슘퍼설페이트 69.2g(1 중량 % 용액)을 동시에 1 시간 동안 연속 투입하여 셀 부분의 반응을 진행시켰다. 마

찬가지로 반응기내 온도를 70℃로 일정하게 유지하면서 1 시간 동안 숙성시켜 중합을 완료하였다. 최종적인 중합 입자의 크기는 190nm이었다.

108> (ASA계 열가소성 수지 제조)

109> 상기 소구경 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 분말 입자(ASA-1) 10중량부, 대구경 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 분말 입자(ASA-2) 28중량부, 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴(AMS-SAN)수지 45중량부, 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 수지 15중량부, 아크릴계 공중합체 수지 2중량부 및 안정제, 활제, 광안정제를 혼합하고 압출 혼련하여 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴계 열가소성 수지를 제조하였다. 상기에서 수득한 ASA계 열가소성 수지를 30Φ 이축압출기를 이용하여 펠렛화한 다음 사출기를 이용하여 실린더온도 230℃, 금형온도 60℃에서 물성시편을 얻었으며 ASTM에 의거하여 물성을 측정하였다. 내스크레치성은 연필경도를 이용하여 평가하였고, 내후성은 내후 촉진시험기를 이용하여 평가하였다. 착색성은 블랙안료 1중량부를 동량 투입하여 색차기를 이용하여 L값과 b값을 측정하여 평가하였다. 블렌드하지 않은 순수 ASA를 표준으로 하여 L값이 마이너스 방향이면 채도가 증가함을 의미하며 b값은 황색과 청색의 색상 방향성을 나타내며 일반적으로 청색 방향(마이너스 방향) 일수록 색상이 우수함을 의미한다. 하기 표 1에 총 수지 조성에 대해 동일한 고무함량을 기준으로 하여 그 결과를 예시하였다.

<110> ㄱ) 아이조드 충격강도(1/4 notched at 23 °C, kg·cm/cm) - ASTM D256에 의거하여 측정하였다.

<111> ㄴ) 인장강도(50 mm/min, kg/cm²) - ASTM D638에 의거하여 측정하였다.

<112> ㄷ) 유동성(220 °C / 10Kg, g/10 min) - ASTM D1238에 의거하여 측정하였다.

- 113> ㄴ) 열변형온도 (18.5 kg/cm², 1/4" Unannealed) - ASTM D648에 의거하여 측정하였다.
- 114> ㄹ) 광택 - 45도 기준에서 ASTM D523 에 의거하여 측정하였다.
- 115> ㅂ) 내스크레치성 - 연필경도로 측정하였다.
- 116> [실시예 2 및 3]
- 117> 표 1의 조성으로 상기 실시예 1의 방법으로 실시하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- 118> 【표 1】

항 목	실시예 1	실시예 2	실시예 3
ASA-1	10	10	10
ASA-2	28	27	26
AMS-SAN	45	41	37
부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트	15	20	25
PMMA(EH910)	-	-	-
아크릴계 공중합체	2	2	2
물 성			
충격강도(23℃, Kg.cm/cm)	14.7	15.2	15.8
저온충격강도(-20℃, Kg.cm/cm)	6.5	7	7.3
열변형온도(1/4", 18.5Kg/cm ²)	95.3	94.5	93.6
인장강도(Kg/cm ²)	430	433	437
유동지수(220℃, 10Kg, g/10min)	6	6.5	6.9
광택(45도)	88	91	94
연필 경도	2B	2B	2B
색상(ΔL)	-1.39	-1.65	-1.78
(Δb)	-0.48	-0.50	-0.51
내후성(ΔE)	1.77	1.95	2.11

- 119> [비교예 1 내지 8]
- 120> 표 2의 조성으로 상기 실시예 1과 같이 실시하였으며 그 결과를 표 2에 나타내었다. 하기 비교예에서 사용한 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)는 LG MMA사의 EH910 (MFI = 1.0)을 사용하였다.

121> 【표 2】

항 목	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8
ASA-1	10	10	10	10	10	10	10	10
ASA-2	35	32	35	31	31	31	23	34
AMS-SAN	55	43	40	44	39	34	25	49
부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트	-	15	-	-	-	-	40	5
PMMA(EH910)	-	-	15	15	20	25	-	-
아크릴계 공중합체	-	-	-	2	2	2	2	2
물 성								
충격강도 (23℃, Kg.cm/cm)	15.4	15.7	15	15.1	15.2	15	15.8	15.5
저온충격강도 (-20℃, Kg.cm/cm)	3.5	5.4	3.2	3	3.1	3	7.3	4.8
열변형온도 (1/4", 18.5Kg/cm ²)	96	95.1	94.8	95.6	94.7	94.1	92.2	96
인장강도(Kg/cm ²)	415	422	428	422	429	435	425	420
유동지수(220℃, 10K g.g/10min)	4.5	6	3.8	3.7	3.4	3.1	7.8	5.1
광택(45도)	80	85	78	83	85	86	95	83
연필 경도	4B	2B	2B	2B	2B	B	B	3B
색상(ΔL)	표준	-1.77	-1.18	-1.40	-1.68	-1.72	-1.77	-1.05
(Δb)	표준	-1.10	-0.17	-0.44	-0.47	-0.48	-0.51	-0.25
내후성(ΔE)	1.45	1.75	1.44	1.5	1.48	1.5	3.55	1.56

122> 상기 표 2에서 예시한 바와 같이 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체를 블렌드함에 따라 내스크레치성, 광택, 색상과 저온충격강도가 향상됨을 확인할수 있으며, 의외의 결과로 아크릴계 공중합체를 소량 사용함으로써 추가적인 색상 (특히 b값) 향상이 나타났다. 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체의 함량이 증가될수록 의도되는 외관특성은 모두 향상되나 특정함량 이상에서 내후성이 저하되며(비교예 7), 그 함량이 특정치 이하에서는 내스크레치성 향상 효과를 기대할 수 없었다(비교예 8).

123> [실시예 4 내지 8]

124> 표 3의 조성으로 상기 실시예 1의 방법으로 실시하였으며 하기 예에서는 아크릴계 공중합체를 첨가제로 사용 하였을 때의 예를 명기하였다.

125> 【표 3】

항 목	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	비교예9	비교예10
ASA-1	15	20	25	25	25	-	40
ASA-2	30	26	22	22	22	42	10
AMS-SAN	40	39	38	38	38	43	35
부타디엔-스티렌-메틸메타 아크릴레이트	15	15	15	15	15	15	15
아크릴계 공중합체	2	2	2	4	6	2	2
물 성							
충격강도 (23℃, Kg. cm/cm)	16.8	14.1	11.7	13.1	15.8	25.8	6.3
저온충격강도 (-20℃, Kg. cm/cm)	5.4	5.3	5.1	5.3	5.5	3.8	2.7
열변형온도 (1/4", 18.5Kg/cm ²)	95	94.9	94.8	94.6	94.5	94.6	93.1
인장강도(Kg/cm ²)	410	418	427	415	402	400	440
유동지수 (220℃, 10Kg, g/10min)	4.8	4.9	5.1	4.8	4.3	3.1	5.3
광택(45도)	89	92	94	95	95	83	98
연필 경도	2B	2B	2B	2B	2B	3B	2B
색상(ΔL)	-1.38	-1.42	-1.50	-1.48	-1.50	-0.34	-1.77
(Δb)	-0.50	-0.53	-0.60	-0.72	-0.77	0.09	-1.05
내후성(ΔE)	1.75	1.76	1.74	1.77	1.75	1.71	1.73

126> 색상은 순수 ASA(비교예 1)를 표준으로 하여 측정한 결과임.

127> [비교예 9 및 10]

128> 상기 표 3의 조성으로 실시예 1의 방법으로 실시하였다. 상기 표 3에서와 같이 아크릴계 공중합체를 첨가제로 함량을 증가함에 따라 우수한 외관특성과 충격강도 향상이 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나 소구경 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지(ASA-1)를 사용하지 않을 경우(비교예 9)에는 광택, 색상등의 외관특성 개선을 기대할 수 없었으며, 반대로 특정함량 이상 사용할 경우(비교예10)에는 충격강도 저하가 크게 나타났다.



【발명의 효과】

- <129> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 계 열가소성 수지 조성물은 충격강도, 내열도, 유동성 등의 기본 물성, 및 내후성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 기존의 ASA 수지 대비 내스크레치성, 광택, 색상등의 외관특성이 우수한 효과가 있다.
- <130> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

<131>

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (1) 소구경 그래프트 알킬 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 5 내지 30중량부;
- (2) 대구경 그래프트 알킬 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 10 내지 40중량부;
- (3) 방향족 비닐 화합물-비닐 시안 화합물 공중합체 10 내지 70중량부;
- (4) 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 수지 10 내지 30중량부; 및
- (5) 상기 (1), (2), (3) 및 (4)를 합한 100중량부에 대하여 알킬 아크릴레이트 공중합체 1 내지 10중량부;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징을 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 소구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는

소구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체 5 내지 50중량부;

방향족 비닐화합물 10 내지 50중량부; 및

비닐시안화합물 1 내지 20중량부;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 대구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는

대구경 알킬 아크릴레이트 고무중합체 10 내지 60중량부;

방향족 비닐화합물 10 내지 40중량부; 및

비닐시안화합물 1 내지 20중량부;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 4】

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트 고무중합체는 알킬 아크릴레이트 단량체에 첨가제로서 유화제, 개시제, 그래프팅제, 가교제, 및 전해질을 사용하여 유화중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트 단량체는 부틸 아크릴레이트 또는 에틸 헥실아크릴레이트 임을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 소구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 입자 크기는 500 내지 2000Å이며, 상기 대구경 그래프트 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 입자 크기는 2500 내지 5000Å임을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.



0036846

출력 일자: 2003/11/13

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

방향족 비닐 화합물-비닐 시안 화합물 공중합체는

방향족 비닐화합물 60 내지 75중량부; 및

비닐시안화물 25 내지 40중량부;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 부타디엔-스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체는

폴리부타디엔 고무라텍스 8 내지 20중량부;

메타크릴산 알킬에스테르 화합물 또는 아크릴산 알킬에스테르 화합물 40 내지 70중량부;

방향족 비닐 화합물 15 내지 30중량부; 및

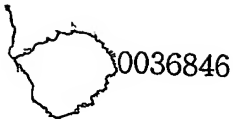
비닐 시안 화합물 1 내지 10중량부;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 9】

제2항, 제3항, 제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, 알파 메틸스티렌 및 파라 메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.



출력 일자: 2003/11/13

【청구항 10】

제2항, 제3항, 제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 비닐 시안 화합물은 아크릴로니트릴 임을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트 공중합체는 코어-셀 구조로 이루어져 있으며,

상기 코어의 아크릴레이트 고무입자는 시이드가 탄소수 2 내지 8인 알킬 아크릴레이트 4.9 내지 14.9중량부와 가교제 0.1 내지 5.0중량부; 첫번째 코어층이 탄소수 2 내지 8인 알킬 아크릴레이트 50 내지 90중량부와 가교제 0.1 내지 5.0중량부를 포함하여 이루어지며;

상기 셀은 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트 5 내지 30중량부를 포함하는;
것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.